

WEST

Generate Collection

Print

L7: Entry 13 of 18

File: DWPI

Oct 8, 1996

DERWENT-ACC-NO: 1996-503123

DERWENT-WEEK: 200039

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Ferrite stainless steel with oxidn. resistance and high temp. strength - contg. nitrogen, silicon@, manganese@, chromium@, aluminium@, copper@, nickel@, tungsten@, titanium@, niobium@, sulphur@ and iron@

PRIORITY-DATA: 1995JP-0060934 (March 20, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 08260107 A	October 8, 1996		011	C22C038/00
JP 3067577 B2	July 17, 2000		011	C22C038/00

INT-CL (IPC): C22 C 38/00; C22 C 38/50

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08260107A

BASIC-ABSTRACT:

The ferrite steel contains (wt.%); C: < 0.015, N: < 0.015, Si: 0.8-1.5, Mn: < 0.8, Cr: 11.0-21.0, Al: 0.01-0.10, Cu: 0-0.80, Ni: 0-0.80, W: 0-2.00, Ti: 0.05-0.30, Nb: 0.10-0.40, S: < 0.020, and Fe the balance, and satisfies (Ti/S): > 15, (C/S) > 0.5, and Ti-C-S group inclusions are deposited in steel.

USE - Used for exhaust gas ducts of gas turbines, waste heat recovering boiler ducts, and automobile exhaust gas manifolds.

ADVANTAGE - The ferrite group stainless steel has oxidn. resistance and high temp. strength.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08260107A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/13

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-260107

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00 38/50	3 0 2		C 2 2 C 38/00 38/50	3 0 2 Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-60934

(22) 出願日 平成7年(1995)3月20日

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 平出 信彦

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

(72) 発明者 樽谷 芳男

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

(72) 発明者 橋詰 寿伸

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 広瀬 章一

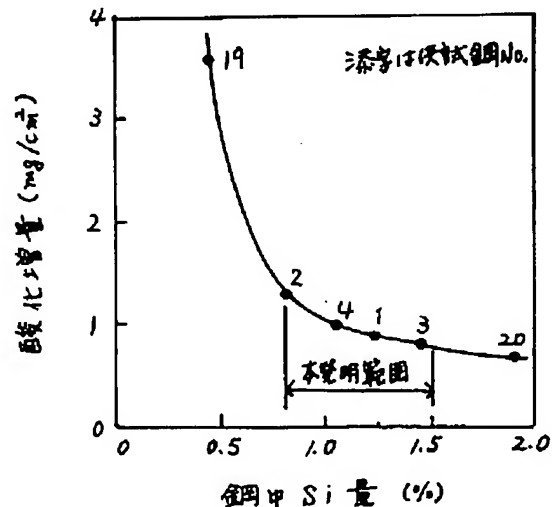
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐酸化性と高温強度に優れたフェライト系ステンレス鋼

(57) 【要約】

【目的】 液化天然ガスを燃料とする複合発電のガスタービン出側排ガスダクトおよび排熱回収ボイラダクト、自動車排気マニホールドおよびフロントパイプ等上好適である耐酸化性と高温強度に優れたフェライト系ステンレス鋼を提供する。

【構成】 C: 0.015 %以下、N: 0.015 %以下、Si: 0.8 ~ 1.5 %, Mn: 0.8 %以下、Cr: 11.0 ~ 21.0 %, Al: 0.01 ~ 0.10 %, Cu: 0 ~ 0.80 %, Ni: 0 ~ 0.80 %, W: 0 ~ 2.00 %, Ti: 0.05 ~ 0.30 %, Nb: 0.10 ~ 0.40 %, S: 0.020 %以下、Feおよび不可避不純物: 残部から成る組成を有し、Ti/S > 15、C/S > 0.5 を満たし、鋼中にTi-C-S系析出物が析出している。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、

C : 0.015 %以下、N : 0.015 %以下、Si : 0.80~1.50 %、

Mn : 0.8 %以下、Cr : 11.0~21.0%、Al : 0.01~0.10 %、

Ti : 0.05~0.30%、Nb : 0.10~0.40%、

Cu : 0 ~0.80%、Ni : 0 ~0.80%、W : 0 ~2.00%、

S : 0.020 %以下、

Feおよび不可避不純物：残部から成る組成を有し、Ti/S > 15、C/S > 0.5 を満たし、鋼中にTi-C-S系介在物が析出したことを特徴とする耐酸化性と高温強度に優れたフェライト系ステンレス鋼。

【請求項2】 請求項1記載のフェライト系ステンレス鋼より造られた燃焼排ガスダクト。

【請求項3】 請求項1記載のフェライト系ステンレス鋼より造られた自動車排気系部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えば600℃以上、950℃以下的高温燃焼排ガス雰囲気での耐酸化性と高温強度とに優れたフェライト系ステンレス鋼に関する。特に、本発明は、600℃以上、900℃以下で長時間にわたって使用された場合に問題となるLaves相析出による脆化と高温強度低下の程度が格段に軽微であることを特徴とするNb含有フェライト系ステンレス鋼に関する。

【0002】また、本発明は、10~20%という高い水分濃度的高温燃焼排ガス中で生成するスケールの密着性が優れ、具体的には、液化天然ガスを燃料とする複合発電用ガスタービンの出側排ガスダクトおよび排熱回収ボイラダクト等の燃焼排ガスダクト、自動車排気マニホールドおよびフロントパイプ等の自動車排気系部材を構成するのに好適である耐酸化性と高温強度に優れたフェライト系ステンレス鋼に関する。

【0003】

【従来の技術】フェライト系ステンレス鋼は、多量のNiを含有しないことよりオーステナイト系ステンレス鋼に比べ安価である特徴を有しているが、靱性と延性が低く、溶接に際しての性能劣化が問題になり易い等の欠点がある。

【0004】例えば、耐熱用のフェライト系ステンレス鋼としては、JISにおいてSUH21、SUH409、SUH409L、SUH446が規格化されているが、溶接組立等を含めて取り扱い易さにおいて、オーステナイト系ステンレス鋼およびNi基合金の比較にならないが、現状では材料コストが安いことから、わずかにSUH409および409L系が汎用鋼として自動車排気系、低温ダクト内張り等で用いられているにすぎない。

【0005】一方、フェライト系ステンレス鋼は熱膨張が低い点で有利であるが、高温強度が低い点に問題があ

る。特に、650℃を越える温度域での高温強度低下はこの鋼種の適用範囲を限定している大きな要因の一つである。さらに、850℃を越える温度域での耐酸化性も改善が望まれている特性の一つである。

【0006】ところで、最近におけるフェライト系ステンレス鋼の精錬技術の発達にはめざましいものがあり、従来は困難であったような鋼中C、Nの低減（以下、高純度化という）と極低硫化、鋼中微量元素の添加量制御が可能となっている。例えば、SUS 430L系、SUS 436L系、SUS 444系、SUS 447J1系等のいわゆる高純度フェライト系ステンレス鋼が規格化されている。したがって、耐熱フェライト系ステンレス鋼においても、高度の精錬技術に裏打ちされた高性能鋼の開発が盛んになってきており、例えば、950℃程度の燃焼排ガスが通過する自動車排ガス浄化用金属触媒担持用箔等の実用化がある。5%前後のAlと20%前後のCrを含有する高純度系フェライト系ステンレス鋼であり、高Al化に伴う母材靱性低下を鋼中C、Nを極低化することにより製造可能なレベルまで改善している。

【0007】本系統の高Al含有フェライト系ステンレス鋼は、高温での酸化に伴い鋼表面にAl₂O₃皮膜を生成させることにより、1000℃近傍で優れた耐酸化性を発揮している。スケールの密着性改善は、微量のY、La等のREMを添加することにより行なわれている。

【0008】より低温用途向けの高Al含有フェライト系ステンレス鋼としては、18Cr-3Al系が製品化されており、家庭用の暖房器具等の部材として用いられている。

【0009】フェライト系ステンレス鋼の耐酸化性を改善する添加元素としては、AlとならんでSiがある。しかしながら、Siは多量に添加すると母材の靱性を著しく低下させるばかりでなく、熱間での製造性を著しく阻害することより1%を越えて多量に添加することは鋳造材を除いてはあまり行われてこなかった。

【0010】この点、しかしながら、特公昭62-14626号公報は、Siを1%を越えて添加する耐高温酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼を開示し、鋼中のS、OをO : 0.005 %未満、S + O : 0.008 %未満とすることにより高温での耐酸化性が改善されるとしている。

【0011】上記発明によれば、通常、鋼中に0.01%前後含有されるSは、同じく鋼中に存在するMnと結合してMnSを形成するが、MnSは、鋼が高温にさらされた場合には、分解してCr-Mn-Oの酸化物に分解し、遊離したSが鋼表面および結晶粒界に濃化し、且つ介在物周囲にCr欠乏層を形成することで耐酸化性を劣化させるとしている。SとOは、完全に除去することが望ましいが、不可避不純物として混入してくるため完全除去が困難であり、上記公報開示の発明では、鋼中のSとO量をO : 0.005 %未満、S + Oで0.008 %未満とすることで顕著な改善効果があるとしている。また、Ca、Mg、希土類元素、Y等のMnよりもSとの結合力が強く、高温でもより

安定な硫化物を添加することによる改善効果についても明らかにしている。

【0012】また、特開昭60-145359号公報は、周期的な高温酸化と冷却が繰り返される自動車排気装置の部品、粉末冶金製品ならびに溶接製品用として1.0～2.0%のSiを含有し、6.0～20.0%のCrを含有する高温用フェライト鋼を開示している。

【0013】この発明では、鋼中へのSi添加が高温での優れた酸化抵抗性と強度、ならびに優れた溶接性を実現するとしている。鋼中C、N安定化元素としては、Ti、Zr、Ta、Nbの少なくとも1種を含有し、少なくともC%+N%の化学量論的に等しい量存在し、かつNbについては、上限を0.3%とし、少なくとも0.1%の不結合Nbを含有させる。また、Alを0.5%以下添加するが、それは816℃以上での高温酸化抵抗を確保するために必要とされている。

【0014】ところで、発電用タービンの燃焼温度は近年の技術革新に伴って上昇する傾向にあり、特に液化天然ガスを燃料とすることから、従来の1100℃級より1300℃級、1400℃級が実際に計画、設置されるようになりつつある。こうした中でタービン出側での高温排ガスの熱を回収する熱回収ボイラーも高温化する傾向にある。例えば、1100℃級では従来550℃前後であった排ガス温度が600℃を越えるようになり、排ガスダクト表面温度も650℃近傍まで上昇することとなった。

【0015】このような環境にあつては、従来の409L系材料では以下の点において性能が十分と言えない点がある。すなわち、ガスタービン方式の事業用発電では、終日連続運転することは極めてまれであり、電力消費が増加する昼間のみタービンを起動し夜間は停止することが普通に行われている。このような運転形式を採用した場合には、夜間の停機時に、燃焼排ガスがダクト内で凝結することとなり、赤錆の発生を促すこととなる。また、凝結液腐食がないとしても、従来の409L系では、水分を多量に含む燃焼排ガス雰囲気で使用すると密着性の悪い赤色スケールが生成するため、燃焼排ガスを再加熱して発電用タービンに戻すような発電方式では、剥離スケール起因のタービン損傷等の問題が発生するおそれがある。また、高温強度の点においても、600℃を越えるような温度域で長時間使用するには、Ti添加の409L系材料では問題があった。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明の一般的な目的は、こうした従来技術の諸問題を解決して、高温での耐酸化性、高温強度、熱疲労特性、凝結液腐食性いずれにおいても十分な性能を有するフェライト系ステンレス鋼を提供することである。

【0017】本発明のより具体的な目的は、例えば600℃以上、950℃以下の高温燃焼排ガス雰囲気での耐酸化性と高温強度とに優れたフェライト系ステンレス鋼、特

に、600℃以上、900℃以下で長時間にわたって使用された場合に問題となるLaves相析出による脆化と高温強度低下の程度が格段に軽微であり、また、10～20%という高い水分濃度の高温燃焼排ガス中で用いた場合にも、生成するスケールの密着性が優れており、例えば、液化天然ガスを燃料とする複合発電用ガスタービンの出側排ガスダクトおよび排熱回収ボイラーダクト等の燃焼排ガスダクト、自動車排気マニホールドおよびフロントパイプ等の自動車排気系部材に好適である耐酸化性と高温強度に優れたフェライト系ステンレス鋼を提供することである。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる目的を達成すべく、種々検討を重ね、上述のような過酷な条件下で使用しても、所期の効果を発揮できる鋼組成を見い出して、本発明を完成した。

【0019】すなわち、本発明における知見は次の通りである。

(i) ①凝縮液に対する耐食性が十分であり、②水分を10から20%含有する600℃を越えるような高温環境でも密着性の良好なスケールが生成させるためには、

Si: 0.80～1.50%、Cr: 11.0～21.0%、Al: 0.01～0.10%

とすることが効果的であること。

【0020】(ii) ③優れた高温強度と熱疲労特性を付与するためには、安定化元素であるNb、Tiを下記範囲内で複合添加することにより、Nb系Laves相析出を抑制しつつ、Nbによる固溶強化による高温強度確保が可能なこと。

Nb: 0.10～0.40%、Ti: 0.05～0.30%。

【0021】(iii) Ti/S>15、C/S>0.5とすることにより、高温で安定なTi-C-S系介在物を形成させることができ、これによりSの固定と同時に固溶Cが減少し、加工性、靱性、溶接部耐食性が改善でき、また、固溶Cの減少によって再結晶しやすくなると共に、Nb炭化物として固定されない固溶Nbが増加して、高温強度、熱疲労特性が改善されること。

【0022】(iv) Nbに比べLaves相形成傾向の小さいWを、必要に応じ、0.1～2.0%添加することにより、一層の高温強度確保が可能であること。

【0023】ここに、本発明の要旨とするところは、重量%で、C: 0.015%以下、N: 0.015%以下、Si: 0.80～1.50%、Mn: 0.8%以下、Cr: 11.0～21.0%、Al: 0.01～0.10%、Ti: 0.05～0.30%、Nb: 0.10～0.40%、Cu: 0～0.80%、Ni: 0～0.80%、W: 0～2.00%、S: 0.020%以下、Feおよび不可避不純物: 残部から成る組成を有し、Ti/S>15、C/S>0.5を満たし、鋼中にTi-C-S系介在物が析出したことを特徴とする耐酸化性と高温強度に優れたフェライト系ステンレス鋼である。

【0024】また、本発明は、上記鋼組成を有する、エネルギー効率が48%以上という極めて高効率である液化天然ガスを燃料とする複合発電のガスタービン出側ダクトおよび排熱回収ボイラダクト等に代表される燃焼排ガスダクトである。

【0025】さらに、本発明は、高温強度と耐酸化性および熱疲労特性に優れた自動車用の排気マニホールドおよびフロントパイプ等に代表される自動車排気系部材である。さらにまた、本発明は、同様な環境下で使用される排ガス系機器であり、溶接鋼管用素材である。

【0026】

【作用】次に、具体的な実施例も含め、本発明において鋼組成を上述のように限定した理由およびその作用効果をより具体的に説明する。なお、本明細書において「%」は特にことわりがない限り、「重量%」である。

【0027】C、N

鋼中C、Nは、フェライト系ステンレス鋼の靱性、加工性、溶接性を劣化させる元素である。ただし、適正量のCの存在は、高温強度改善効果がある。特に、本発明鋼においては、TiとともにTi-C-S系介在物を形成し、熱的に安定な硫化物としてSを固定する効果も有する。かかる効果を充分に発揮できるC量は、S量の1/2倍以上、好ましくは1/2倍超である。Cの上限を0.015%とし、Nの上限を0.015%とする。好ましくは、C、N共0.010%以下である。

【0028】Si:Siは、添加量の増加に伴い常温および高温での強度を高め、伸びを減ずる傾向がある。しかし、耐酸化性を顕著に改善すると共に、水分を10~20%含む燃焼排ガス環境での耐赤錆性改善に効果がある。

【0029】図1は、後述する実施例における13Cr系フェライトステンレス鋼の900℃でSi含有量を変化させたところ酸化増量の変化を示す。1%前後より耐酸化性の改善効果が顕著である。本発明においては、鋼中Si量を0.80%以上、1.50%以下とする。これは、鋼中Si量が0.80%以上において、高Si化による耐酸化性改善効果が明らかに認められるためであり、また、1.50%を越えて添加する場合には、常温伸びの低下が顕著となり加工性を要求される本発明鋼の用途にそぐわなくなるためである。好ましくは0.80~1.30%である。

【0030】Mn:Mnは、上限を0.8%とする。鋼中のMn量を高めると異常酸化をおこしやすくなる。好ましくは、0.6%以下である。

【0031】Cr:Crは、極めて重要な基本元素であり、本発明鋼の耐食性と耐酸化性を基本的に律する合金元素である。11.0%未満では高温での赤錆状スケールが発生しやすくなるとともに、常温での耐食性も大きく劣化するため、下限を11.0%とした。Cr量が高い程、高温での耐酸化性は良好となり、耐食性も向上するが、コストパフォーマンスが低下する。また、母材、溶接部ともに靱性が劣化し、製造の際の取扱い易さとユーザでの汎用鋼

としての取扱い易さを減ずるため、よって、上限を21.0%とする。好適範囲は、12.0~19.0%である。

【0032】Nb:Nbは、Ti、Zrとならんで、鋼中Cを安定化する効果を有する添加元素の一つであり、Nb炭化物はTiに比べ高温での熱的安定性に優れているため、900℃以上における結晶粒粗大化を抑制し、粗大化による耐酸化性、靱性の劣化を抑える。また、置換型元素として固溶強化による高温強度改善効果も有する。本発明鋼においても、極めて重要な元素であり、それらの効果を発揮するには、最低限0.10%以上の添加が必要となる。

【0033】しかしながら、すでに知られているように、Nbの存在は900℃以下、600℃以上の温度域で使用した際に、Laves相(Fe₂Nb)を生成し150℃以下での靱性を著しく劣化させることがある。本発明は、液化天然ガスを燃料とする複合発電用ガスタービンの出側排ガスダクトおよび排熱回収ボイラダクト、あるいは自動車排気マニホールドおよびフロントパイプに用いるのに好適な素材を提供しようとするものであるが、これらの用途におけるように、室温付近までの冷却と昇温が繰り返されるような使用条件においては、室温付近まで冷却された状態での脆化は、極めて大きな問題となる。

【0034】本発明者らは、0.01C-13Cr-1Si-0.1Ti-0.01Nb系において鋼中のNb量を変化させて、Laves相析出による脆化挙動を詳細に検討したが、Nb量が0.40%を越えて存在する場合に、実用上問題となるレベルまで脆化することを確認した。

【0035】図2に、600℃×1000hr時効材を用いた25℃でのシャルピー衝撃試験結果を示す。0.40%を越えてNbが存在する場合には実用上問題となることが確認される。ここで図中に示した「実用上問題となる衝撃吸収エネルギー値」は、発明者らが長年の経験において試行錯誤的に得た許容レベルであり、本発明の評価を行う上で用いた指標の一つである。

【0036】図3に、上記Nb変化材における、600℃×1000hr時効後の600℃の引張強度を示す。時効後の高温強度に及ぼすNb量の影響は少なく、ほぼ同等の引張強度を示した。Laves相による脆化の影響の少ないNb量である0.40%以下では、高温強度の低下が少ないことを示している。

【0037】Ti:Tiは、Nbとならんで鋼中C、Nを安定化し、溶接部での結晶粒粗大化を抑制して、凝縮水環境における耐粒界腐食性を改善させる。この効果は0.05%以上の添加で現れる。必要以上に多い添加は、圧延疵が顕著となり製造性を劣化させるので好ましくない。よって上限を0.30%とした。

【0038】本発明においてはTiは、Nbとの複合添加元素として用いられる。NbとTiを複合添加した場合には、主としてTiはNと結合して窒化物を形成し、その後の冷却過程においてNbと残りのTiはCと結合し、(Nb、Ti)炭化物を形成する。(Nb、Ti)炭化物は、NbあるいはTi

単独系の炭化物よりも高温で析出し、先に析出するTiNを核として析出しやすい。よって、その周辺には固溶C、Nの存在しない領域(Interstitial Free 領域)が形成される。これにより鋼質は軟質となり良好な加工性、成形性が得られる。本発明のようにSiが1%前後と高めである場合には、硬質になりやすいため、この複合添加は有効に作用する。

【0039】図4は本発明の範囲内および範囲外の一連の鋼組成について、①600℃×1000hr時効後の600℃引張強度が150 N/mm²を示す組成例、②600℃×1000hr時効後の25℃の衝撃値が20J/cm²以上である組成例、ならびに③圧延疵が顕著か否か、つまり製造性が良好な組成例を、鋼中Ti量およびNb量で整理したグラフである。図中、斜線領域が上述の①～③の特性をいずれも満足するTi、Nbの組成例の範囲である。

【0040】Al:次に、本発明鋼におけるAl添加効果について説明する。Alは、Si濃度が0.80%以上、1.50%以下であるフェライト系ステンレス鋼において、スケール密着性を改善するために添加する。

【0041】図5は、13Cr-1.2Si系のフェライト系ステンレス鋼の900℃×200h、大気中でのスケール剥離量に対する鋼中Al量の影響を示す。Al量が増加するにつれてスケール剥離量は顕著に減少している。これは、Alの微量添加により、内部酸化傾向がみられ、スケールが“根を生やす”ようにして固着されることに起因していることを確認している。

【0042】本発明では、鋼中Al量を0.01%以上、0.10%以下とした。これは、0.01%程度の微量Alでもその改善効果が認められるためであり、一方0.10%を越えて添加してもそれ以上の改善効果が認められないためである。さらに、鋼中に微量のAlが存在することによる高温での強度を改善する効果を有する。

【0043】図6に、13Cr-1.2Si-Nb系の700℃での高温引張強度を示す。Al添加によって、高温強度が高くなる傾向にあり、高温疲労特性ならびに熱疲労特性改善に有効である。Al量として、望ましいと判断される添加量は、0.02～0.08%である。

【0044】Cu、Ni: CuとNiは、常温引張強度を高める効果を有すると共に、耐高温塩害性を改善する所望添加元素である。通常、不可避不純物として混入してくる程度の微量のCu、Niも含め有効であるが、好ましくはそれぞれの下限は0.10%である。特に、Niは微量の添加でも靱性改善に有効である。0.80%超では金属間化合物生成により脆化する場合があるため、それぞれ上限を0.80%とする。

【0045】W: Wも所望添加元素であり、フェライト系ステンレス鋼においては、置換型固溶元素であって固溶強化による高温強度改善に効果がある。Wは、Nbよりも著しく拡散速度が遅いため、ラーベス相に代表されるFeとの金属間化合物の生成が格段に遅く、長期にわたり

固溶強化作用が保持されて、高温強度が維持される。ただし、W添加は常温における加工性も減ずるため多量の添加は好ましくない。

【0046】本発明においてWは添加する場合、高温強度改善が確認される0.10%を下限とし、製造性とスクラップ再利用問題を発生しない2.00%を上限とする。スクラップ再利用の観点よりは低い方が好ましく、望ましくは0.30～1.50%である。なお、O(酸素)は不可避不純物であるが、耐酸化性と靱性に悪影響を及ぼすため、望ましいO量としては0.005%以下である。

【0047】TiとS: 次に、本発明鋼の大きな特徴であるTiとSの共存効果について述べる。本発明鋼においては、Ti: 0.05～0.30%とし、Ti/S>15を満たすSを0.020%以下までとする。これを満たすS量の下限は約0.0033%となる。

【0048】一般的には、特公昭62-14626号公報の明細書中にも詳細に記述されているように、Sは鋼中で硫化物として存在し、高温では分解し酸化を促進すると考えられている。本発明者らは、適正量のTiを添加することと、精錬上容易に極低化できる鋼中SをTi/S>15で、上限を0.020%以下と高めに制御することで、鋼中Sを熱的に安定なTi-C-S系のTi系介在物として固定することにより、極低S化した際に得られる高温特性以上に優れた特性が得られることを発見した。Ti-C-S系非金属介在物は、1000℃超付近の温度域においても熱的に安定であり、分解することによる耐酸化性の劣化の原因となりにくい。

【0049】また、鋼中に微細に分散するTi-C-S系介在物は高温強度を高める効果をも有し、熱疲労特性を改善する。これは以下の理由による。

【0050】すなわち、Ti-C-S系介在物の生成により固溶Cが減少すると、Nb炭化物として固溶されない固溶Nbが確保されて高温強度を保持すると共に、再結晶しやすい鋼質となり熱疲労特性を改善する。また、固溶Cの減少は、鋼を軟質にして加工性、成形性を改善する。

【0051】Ti-S系介在物を含むTi-C-S系介在物を析出させるには、圧延前に1050℃以上、1180℃以下の温度域で1時間以上保持した後に圧延加工すればよく、加熱保持時ならびに圧延過程において析出する。

【0052】図7(a)、(b)に、供試鋼No.5の組成(実施例、表1)の供試鋼を1150℃加熱した時に、TiNの周辺に析出したTi₄C₂S₂および(Nb、Ti)Cの析出例をスケッチで示す。

【0053】図8に、図7の場合の析出物を化学的に析出後、析出物中のS量を分析し、析出S量と加熱温度の関係を示す。図8において、加熱温度1100℃、1150℃、1200℃、1230℃で熱間圧延した材料を、熱延板焼鈍-冷間圧延-仕上焼鈍して板厚2mmの冷延板を作製し、常温引張試験、熱疲労試験を行った。なお、試験方法は実施例と同様であった。

【0054】その結果を図9、図10に示す。図9、図10より、析出S量、すなわちTi-C-S系介在物が多いほど、常温伸び、熱疲労強度が改善していることがわかる。さらに、付け加えるならば、Nb、Ti複合添加とTi-C-Sの形成によってもたらされる固溶Cの減少は、鋼を軟質にして加工性、成形性を改善させると共に、溶接部での鋭敏化を抑制して凝縮水環境における耐粒界腐食性を改善させる効果も有する。

【0055】

【実施例】

【実施例1】真空溶解炉において表1に示す各供試鋼を20Kg溶解し、丸インゴットを造塊した。次いで熱間鍛造により、30mm厚さとした後、熱間圧延により厚さ6mmの熱延鋼板とした。熱間圧延の加熱条件は、1140℃×1.5時間、大気中であつた。熱延板焼鈍は、980℃、3分保持後、強制空冷とした。硝フッ酸水溶液で脱スケール処理した後、冷間圧延にて2mm厚さの板とし、980℃、1分保持の仕上焼鈍を実施した。これより、常温引張用JIS13B号試験片をT方向に、酸化試験および高温塩害試験用として厚さ2mm×幅20mm×長さ25mmの試験片を採取し、さらに、上記冷延板から電縫溶接により製管し、図11のような熱疲労試験管を作製した。

【0056】図11において、1が試験に供する試験管で、2ヶ所に径8mmの穴をあけ、それぞれ冷却用エアの供給口2および排出口3とした。4は管の内面からの保持具(芯金)、5は試験片のホルダーへの取付部である。管1と保持具4は固定用ピン6と端部の溶接部によって固定されている。

【0057】酸化試験条件は900℃×200hr、大気中連続加熱とした。高温塩害試験条件は、図12に示すサイクルとした。熱疲労試験は、図11に示す熱疲労試験片を使用し、コンピューター制御の電気油圧式高温熱疲労試験機により、図13に示す温度サイクル、機械的歪波履歴をとる条件で、200～900℃、50%拘束($\eta=0.501$)にて実施した。

【0058】表2に、これらの試験結果をまとめて示す。常温伸び30%以上、酸化増量1.5mg/cm²以下、スケ

ール剥離性0.5 mg/cm²以下、塩害試験後の板厚減少量450 μ m以下、そして熱疲労寿命800 サイクル以上をそれぞれ合格とした。

【0059】本発明鋼は、常温伸び、耐酸化性、高温塩害腐食性、熱疲労特性いずれについても優れた特性を有することがわかる。本発明鋼は、比較鋼24、25と比較すると明らかなように、S<0.020 %で、Ti/S>15を満たすSを含有することによって、常温伸び、熱疲労特性が改善されている。また、発明鋼2、9、10、12、14に示したように0.1 %以上、0.2 %以下のWを添加することによって、熱疲労特性がさらに改善されている。

【0060】比較鋼18は、SUH409L 相当鋼であるが、耐酸化性、耐高温塩害性、熱疲労特性共に劣る。比較鋼19は、Siが0.8 %未満であるために耐酸化性に劣る。比較鋼20は、Siが1.5 %を越えるため常温伸びが低く加工性に劣る。比較鋼21は、Nbを0.65%含むものの熱疲労特性改善効果は認められず、常温伸びが低く加工性に劣る。比較鋼22は、Alが0.01%未満であるため、酸化スケールがほとんど剥離しスケール密着性に劣る。すでに述べたように本例の結果は図1ないし図6にグラフで示しており、各グラフにおいて添数字は供試鋼No.を示す。

【0061】【実施例2】本例では80トンのAOD 精錬炉を用いて、量産規模の試作を行った。2種の供試鋼の組成成分を表3に示す。試作方法は、実施例1と同じ条件で、VOD 精錬、連続鋳造を実施後、厚さ6mmの熱延鋼板を製造し、さらに厚さ2mmまで冷間圧延した。冷延鋼板は980℃×1分の仕上焼鈍を行い、次いで硝フッ酸水溶液で脱スケール処理を施した。

【0062】上記の量産試作材は、いずれの鋼種ともLNGを燃料とするガスタービンと排熱回収ボイラーと蒸気タービンとより構成される事業用複合発電所の排熱回収ボイラダクトの脱硝装置前側の高温側(600℃近傍)に適用され、問題なく使用に供された。また、同様に、溶接ハイフィンチューブのフィン部分にも、冷間の優れた加工性により問題なく製造され、適用された。

【0063】

【表1】

供試 鋼 No	化 学 成 分 (wt%)													析出物 中の S量 (ppm)	備 考
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Nb	Ti	Al	N	NI	Cu	W		
1	0.010	1.22	0.45	0.021	0.006	13.3	0.35	0.10	0.011	0.008	—	—	—	42	本 発 明 範 疇
2	0.008	0.83	0.35	0.019	0.008	12.8	0.32	0.15	0.011	0.010	0.10	—	0.8	50	
3	0.006	1.45	0.26	0.018	0.004	11.8	0.25	0.07	0.011	0.005	—	—	—	25	
4	0.012	1.05	0.56	0.015	0.010	13.8	0.34	0.25	0.021	0.005	—	0.12	—	60	
5	0.008	0.94	0.46	0.018	0.008	12.5	0.31	0.15	0.012	0.009	0.11	—	—	51	
6	0.011	0.85	0.44	0.022	0.007	13.1	0.32	0.14	0.022	0.010	—	—	—	49	
7	0.008	1.13	0.44	0.015	0.006	11.9	0.36	0.10	0.023	0.005	—	—	—	40	
8	0.007	0.93	0.45	0.018	0.005	12.9	0.35	0.12	0.024	0.011	—	0.45	—	31	
9	0.009	1.05	0.43	0.018	0.012	12.7	0.22	0.26	0.012	0.007	0.15	0.25	1.2	84	
10	0.009	0.92	0.48	0.021	0.014	13.0	0.18	0.26	0.015	0.008	0.24	0.15	1.5	90	
11	0.007	0.88	0.23	0.019	0.006	11.5	0.32	0.12	0.152	0.008	—	—	—	38	
12	0.010	1.02	0.55	0.015	0.008	13.2	0.12	0.25	0.089	0.007	—	0.22	1.8	56	
13	0.008	1.12	0.32	0.025	0.007	12.5	0.36	0.14	0.054	0.009	—	—	—	46	
14	0.011	1.05	0.43	0.018	0.011	12.7	0.19	0.21	0.022	0.011	—	0.25	0.5	75	
15	0.010	1.12	0.32	0.025	0.008	12.5	0.25	0.18	0.044	0.009	—	0.12	—	52	
16	0.007	1.18	0.43	0.020	0.007	16.1	0.24	0.15	0.013	0.007	0.20	0.32	—	47	
17	0.008	1.29	0.35	0.018	0.005	18.7	0.33	0.12	0.035	0.007	0.35	0.12	—	30	
18	0.010	0.44	0.31	0.022	0.002	11.3	0.01	0.25	0.011	0.009	—	—	—	< 1	比 較 範 疇
19	0.011	0.52	0.44	0.020	0.012	11.2	0.35	0.21	0.014	0.012	0.26	0.22	—	82	
20	0.012	1.85	0.52	0.022	0.011	13.8	0.37	0.25	0.021	0.008	0.12	0.12	—	76	
21	0.008	1.05	0.44	0.021	0.008	13.1	0.65	0.18	0.031	0.012	0.18	0.12	—	54	
22	0.011	0.88	0.43	0.018	0.006	11.2	0.14	0.04	0.024	0.009	—	—	—	< 1	
23	0.010	1.35	0.26	0.021	0.008	15.2	0.32	0.14	0.001	0.008	—	0.15	—	50	
24	0.011	1.22	0.42	0.021	0.001	12.8	0.26	0.12	0.012	0.010	—	0.12	—	< 1	
25	0.009	1.35	0.46	0.025	0.002	16.2	0.25	0.12	0.025	0.011	—	—	—	< 1	

【0064】

【表2】

13
各種試験結果

供試鋼No	常温伸び (%)	酸化増量 (mg/cm ²)	スケール剥離量 (mg/cm ²)	塩害試験後の板厚減少量 (μm)	無疲労寿命 (cycles)	備考
1	35	0.9	0.36	372	836	本 発 明 鋼
2	37	1.3	0.40	435	904	
3	34	0.8	0.42	345	812	
4	34	1.0	0.30	385	846	
5	35	1.0	0.44	402	826	
6	36	0.9	0.29	396	834	
7	35	0.8	0.31	399	853	
8	35	1.0	0.32	388	872	
9	34	0.9	0.38	370	885	
10	34	0.8	0.39	380	885	
11	35	1.2	0.01	410	854	
12	34	1.0	0.08	378	876	
13	35	0.9	0.15	381	851	
14	35	1.0	0.32	380	855	
15	34	0.9	0.12	375	810	
16	34	0.7	0.41	377	803	比 較 鋼
17	34	0.5	0.19	374	825	
18	41	75.2	1.10	954	620	
19	38	3.6	0.24	860	842	
20	28	0.7	0.41	320	882	
21	29	1.0	0.20	410	836	
22	40	2.2	0.16	442	689	
23	34	0.8	1.02	383	841	
24	31	1.0	0.38	391	781	
25	30	0.8	0.26	375	773	

10

20

30

*【0065】
【表3】*
量産試作鋼の化学成分 (wt%)

No	C	Si	Mn	P	S	Cr	Nb	Ti	Al	N	NI	Cu	W
1	0.007	1.20	0.45	0.021	0.006	13.5	0.33	0.10	0.021	0.009	—	—	—
2	0.008	0.98	0.42	0.019	0.008	12.1	0.24	0.14	0.023	0.007	—	0.12	1.2

【0066】

【発明の効果】以上説明したように、本発明鋼は、600℃以上、950℃以下の高温燃焼ガス雰囲気での耐酸化性と高温強度に優れ、排熱回収ボイラダクトおよびフィン用材料としてその他特性も十分に満足でき、大幅なコスト上昇を伴うことなく材料の耐久性改善を行うことができる。また、本発明鋼は自動車用排気マニホールドやフロントパイプ等の自動車排気系材料として、優れた特性を発揮することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】900℃×200h、大気中連続加熱後の鋼中Si量と酸化増量の関係を示したグラフである。

※【図2】600℃×1000hr時効後の25℃の衝撃値に及ぼす鋼中Nb量の影響を示したグラフである。

※【図3】600℃×1000hr時効後の600℃の引張強度に及ぼす鋼中Nb量の影響を示したグラフである。

※【図4】本発明にかかるフェライト系ステンレス鋼におけるTi量とNb量との相関を示すグラフである。

※【図5】900℃×200h、大気中連続加熱後の鋼中Al量とスケール剥離量の関係を示したグラフである。

※【図6】700℃における鋼中Al量と高温引張強度の関係を示したグラフである。

※【図7】図7(a)、(b)はTi₄C₂S₂および(Nb、Ti)Cの析出例をそれぞれ示すスケッチである。

※50

【図8】抽出残渣分析によるSの定量分析値と加熱温度の関係を示したグラフである。

【図9】析出S量と常温伸びの関係を示したグラフである。

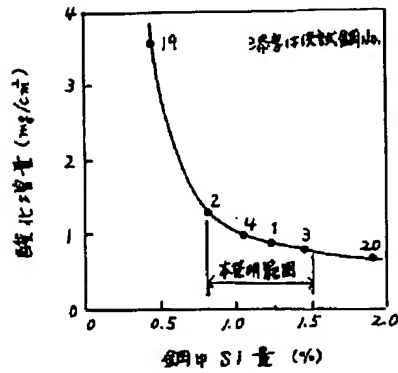
【図10】析出S量と熱疲労強度の関係を示したグラフである。

【図11】熱疲労試験片の形状を示したものである。

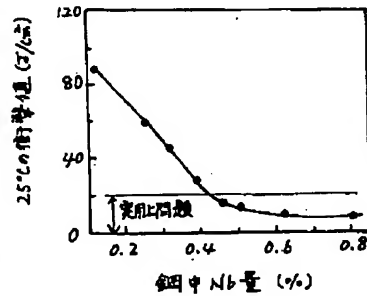
【図12】高温塩害腐食試験サイクルを示すグラフである。

【図13】熱疲労試験時の温度およびひずみ波形を示したものである。

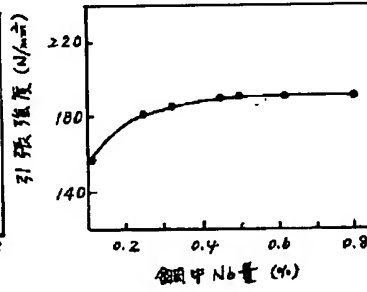
【図1】



【図2】

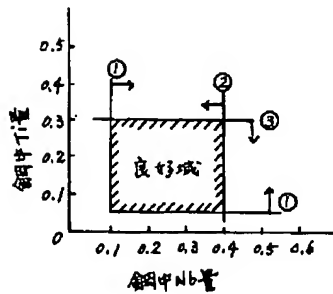


【図3】

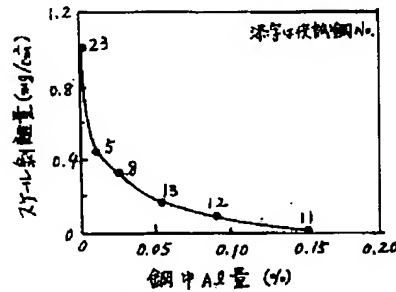


【図7】

【図4】



【図5】



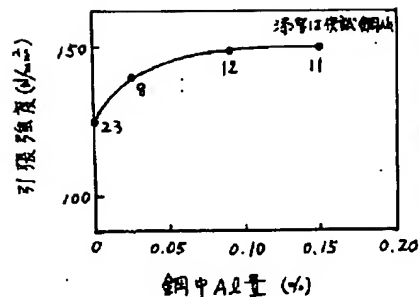
(a)



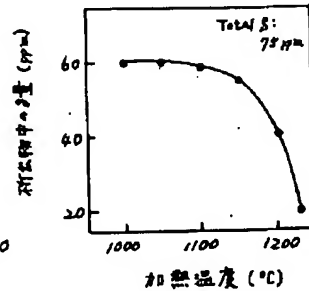
(b)



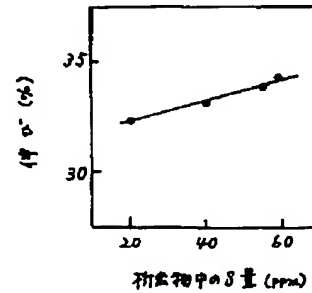
【図6】



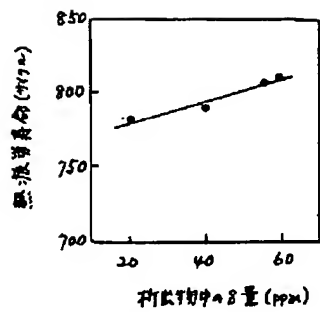
【図8】



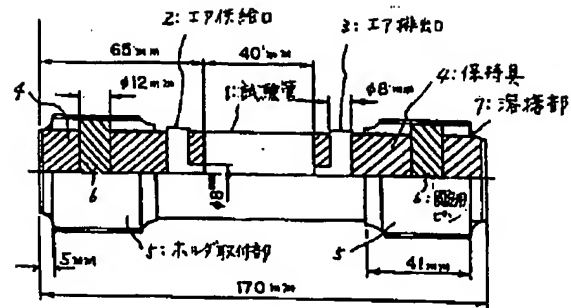
【図9】



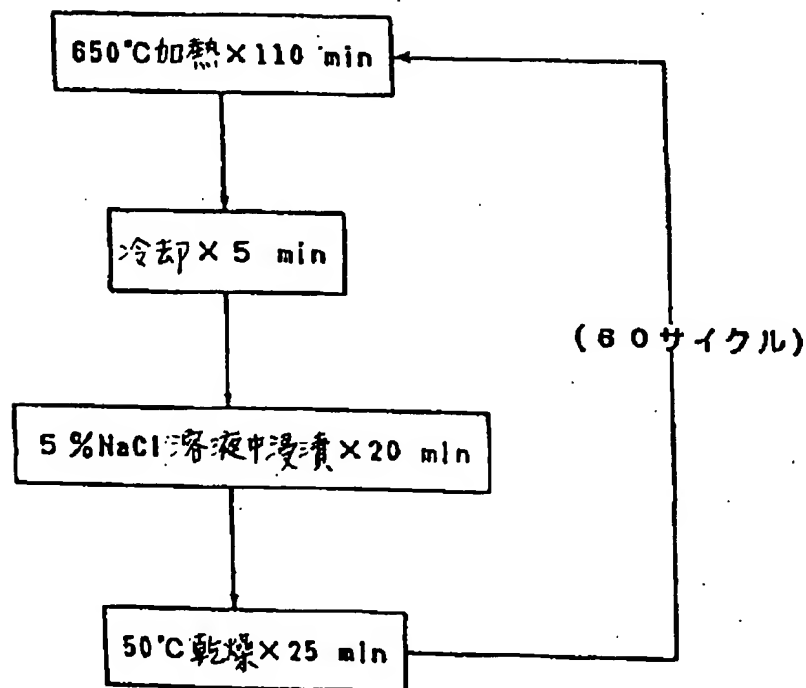
【図10】



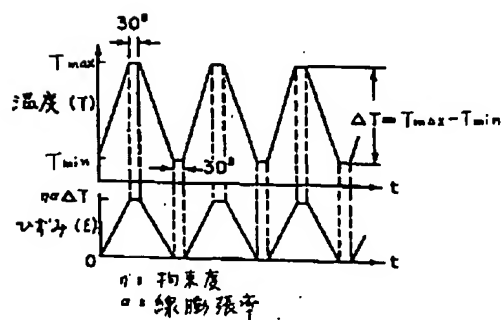
【図11】



【図12】



【図13】



フロントページの続き

(72)発明者 柘植 信二
大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金
属工業株式会社内